

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 62[1987]-7703

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Company, Custom
Division, P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Kenichi Fujii
2-24-5 Sakutamura Umesono
Niihari-gun, Ibaraki-ken

Toshiya Yazawa
2-24-5 Sakutamura Umesono
Niihari-gun, Ibaraki-ken

Eiichi Yamada
2-24-5 Sakutamura Umesono
Niihari-gun, Ibaraki-ken

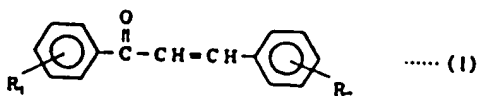
Applicant:

Nippon Oils and Fats Co.,
Ltd.
1-10-1 Yuraku-cho,
Chiyoda-ku, Tokyo

[There are no amendments to this patent.]

Claims

1. Photopolymerization initiator composition, characterized in that it comprises an organic peroxide and a benzalacetophenone which can be represented by the general formula (I)



(where R₁ and R₂ are independently hydrogen atom, C₁₋₄ alkyl group, C₁₋₄ alkoxy group, phenyl group, phenoxy group, nitro group, amino group, or halogen atom).

2. Photopolymerization initiator composition according to Claim 1, characterized in that the benzalacetophenone is at least one selected from benzalacetophenone, dimethylaminobenzalacetophenone, dimethylaminobenzalacetophenone,

Code: 393-43340

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 62[1987]-7703

Int. Cl. ⁴ :	C 08 F 2/50
	// C 08 F 2/48
	4/28
	G 03 C 1/00
	1/68
Sequence Nos. for Office Use:	7102-4J
	7102-4J
	7167-4J
	7267-2H
	7267-2H
Application No.:	Sho 60[1985]-144824
Application Date:	July 3, 1985
Publication Date:	January 14, 1987
No. of Inventions:	1 (Total of 5 pages)
Examination Request:	Not requested

PHOTOPOLYMERIZATION IMITATORS

Inventors:	Yoshitaka Goto
	2-24-5 Sakutamura Umesono
	Niihari-gun, Ibaraki-ken

methoxybenzaldimethylaminoacetophenone, benzaldimethylaminoacetophenone, dimethylaminobenzalacetophenone, butoxybenzalmethylacetophenone, chlorobenzalacetophenone, and benznitroacetophenone.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

The present invention pertains to photopolymerization initiator compositions for the polymerization of unsaturated compounds.

It is well known that a monomer, an oligomer, and a polymer containing unsaturated bond(s) can be polymerized in the presence of a photopolymerization initiator. The phenomenon is widely used for a photopolymer and a photoresist in manufacturing a printing plate, a printed board, an IC, etc.

Conventional technology

In the past, it was reported that various substances were used as photopolymerization initiators and actually they have been used. For example, benzoin compounds such as benzoin, benzoin methyl ether, etc.; carbonyl compounds such as benzil, benzophenone, acetophenone, Michler's ketone, etc.; azo compounds such as azobisisobutyronitrile, azodibenzoyl, etc.; sulfur compound such as dibenzothiazolyl sulfide, decylphenyl sulfide, tetraethylthiuram disulfide, etc.; halogen compound such as

carbon tetrabromide, tribromophenylsulfone, etc.; and others such as 1,2-benzanthraquinone.

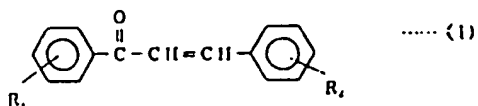
However, these compounds have not yet been satisfactory photopolymerization initiators and photopolymerization initiator compositions formed from them with various unsaturated compounds not necessarily possess good sensitivity as photopolymers, thus photopolymerization initiators with higher sensitivity and good storage stability have been demanded.

There are many organic peroxides which have peroxide linkages in their molecules. Examples of such organic peroxides are hydroperoxide, dialkyl peroxide, diacyl peroxide, peroxyketal, peroxyester, and peroxycarbonate. It is well known that these compounds produce active radicals when they are decomposed by heat. Therefore, organic peroxides are widely used as thermopolymerization initiator, thermopolymerization catalyst, thermopolymerization hardener, and thermopolymerization crosslinking agent. It was reported that organic peroxides can be decomposed also by the energy of light and similarly produce active free radical species. However, if these compounds are used as a photopolymerization initiators of unsaturated compounds, the photopolymerization initiating power is low, thus they are not necessarily can be put to practical use as a photopolymerization initiator. Therefore heretofore, almost no organic peroxides have been used as photopolymerization initiators for polymerization-type photopolymers.

Means of solving the problems

Because of such circumstances, the present inventors carried out research to solve the problems, as a result, it was found that a combination of an organic peroxide and a benzalacetophenone which has a specified structure possessed very good photopolymerization initiating power, and in photopolymerization of an unsaturated compound it increased its initial-stage polymerization rate and if they were used, a high-sensitivity photosensitive resin can be obtained.

Namely, the present invention provides photopolymerization initiator compositions by combination of organic peroxides and benzalacetophenones of the general formula (I)



(where R_1 and R_2 are independently hydrogen atom, C_{1-4} alkyl group, C_{1-4} alkoxy group, phenyl group, phenoxy group, nitro group, amino group, or halogen atom).

Examples of benzalacetophenones of the general formula (I) are benzalacetophenone, benzalmethylacetophenone, methylbenzalmethylacetophenone, methylbenzaethylacetophenone, methylbenzalmethoxyacetophenone, ethylbenzalbutoxyacetophenone, methoxybenzalmethoxyacetophenone, methoxybenzaethylacetophenone, ethylbenzalphenoxyacetophenone, butylbenzalmethoxyacetophenone, benzaldmethylaminoacetophenone, dimethylaminobenzaldimethylaminoacetophenone,

methoxybenzal dimethylaminoacetophenone,
aminobenzal aminoacetophenone,
dimethylaminobenzal methoxyacetophenone,
benzal diethylaminoacetophenone, dimethylamino benzalacetophenone,
butoxybenzal dimethylaminoacetophenone,
chlorobenzal methylacetophenone, methylbenzal nitroacetophenone,
benzal nitroacetophenone, and nitrobenzalacetophenone, and one or
a mixture of at least two of them can be used.

There is no restriction with regard to the structure of the
organic peroxide used in the present invention so that one or a
mixture of at least two compounds selected from the following
compounds can be used, i.e., methyl ethyl ketone peroxide,
cyclohexanone peroxide, 3,3,5-trimethylcyclohexanone peroxide,
methylcyclohexanone peroxide, acetylacetone peroxide,
1,1-bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane,
1,1-bis(tert-butylperoxy)cyclohexane, n-butyl 4,4-bis(tert-
butylperoxyvalerate), 2,2-bis(tert-butylperoxybutane), tert-butyl
hydroperoxide, cumene hydroperoxide, diisopropylbenzene
hydroperoxide, p-methane hydroperoxide, 2,5-dimethylhexane
2,5-dihydroperoxide, 1,1,3,5-tetramethylbutyl hydroperoxide,
di(tert-butyl) peroxide, tert-butylcumyl peroxide, dicumyl
peroxide, α,α' -bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzene,
2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane, 2,5-dimethyl-2,5-
di(tert-butylperoxy)hexyne-3, acetyl peroxide, isobutyryl
peroxide, octanoyl peroxide, decanoyl peroxide, lauroyl peroxide,
3,5,5-trimethylhexanoyl peroxide, succinic acid peroxide, benzoyl
peroxide, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, m-toluoyl peroxide,
diisopropyl peroxydicarbonate, bis(2-ethylhexyl)
peroxydicarbonate, bis(n-propyl) peroxydicarbonate,

bis(2-ethoxyethyl) peroxydicarbonate, dimethoxyisopropyl peroxydicarbonate, bis(3-methyl-3-methoxybutyl) peroxydicarbonate, tert-butyl peroxyacetate, tert-butylperoxyisobutyrate, tert-butyl peroxy-pivalate, tert-butyl peroxyneodecanoate, tert-butyl peroxyoctanoate, tert-butyl peroxy-3,5,5-trimethylhexanoate, tert-butyl peroxy laurate, tert-butyl peroxybenzoate, di(tert-alkyl) diperoxyisophthalate, 2,5-dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane, tert-butyl maleic acid peroxide, tert-butyl peroxyisopropyl carbonate, 3,3',4,4'-tetrakis(tert-butylperoxycarbonyl)benzophenone, 3,3',4,4'-tetrakis(tert-amylperoxycarbonyl)benzophenone, 3,3',4,4'-tetrakis(tert-hexylperoxycarbonyl)benzophenone, 3,3',4,4'-tetrakis(tert-octylperoxycarbonyl)benzophenone, 3,3',4,4'-tetrakis(cumylperoxycarbonyl)benzophenone, and 3,3',4,4'-tetrakis(p-isopropylcumylperoxycarbonyl)benzophenone.

The photopolymerization initiator compositions of the present invention contains the above-mentioned (A) benzalacetophenone having a specified structure and (B) an organic peroxide as active components and the weight ratio of the two components is (A):(B) = 1-99:99-1, preferably 3-95:97-5. If outside the specified range, excellent photopolymerization initiating power cannot be obtained.

The photopolymerization initiator compositions of the present invention can photopolymerize almost all the unsaturated compounds. The unsaturated compounds are monomers, oligomers, and polymers having ethylenically unsaturated bonds such as acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid and its anhydride, phthalic acid and its anhydride, fumaric acid, methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, butyl

(meth)acrylate, glycidyl (meth)acrylate, hydroxyethyl (meth)acrylate, dimethyl maleate, diethyl maleate, dimethyl fumarate, pentaerythritol tri(meth)acrylate, trimethylolpropane tri(meth)acrylate, ethylene glycol di(meth)acrylate, propylene glycol di(meth)acrylate, styrene, acrylamide, acrylonitrile, N-vinylpyrrolidone, vinyl acetate, unsaturated polyester, unsaturated polyether, unsaturated polyurethane, and epoxy (meth)acrylate.

A photopolymerization initiator composition of the present invention is added to one or a mixture of at least two of these unsaturated compounds and if necessary a suitable diluting solvent is added to prepare a photopolymerization initiator composition.

The amount of the photopolymerization initiator composition to be added is 0.1-30 parts by weight, preferably 0.5-20 parts by weight based on 100 parts by weight of the unsaturated compound.

The suitable diluting solvent is any solvent which can dissolve the unsaturated compounds and the photopolymerization initiator compositions of the present invention. Examples of the suitable diluting solvent are water, methanol, ethanol, propanol, butanol, acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, toluene, xylene, ethyl acetate, butyl acetate, Cellosolve, tetrahydrofuran, dioxane, dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, trichloroethylene, dimethylformamide, and dimethyl sulfoxide.

The polymerization can be carried out when starting materials are irradiated with active rays such as ultraviolet or visible light in the presence of the photopolymerization initiator compositions obtained. For the light source, an

ultrahigh-pressure, high-pressure, middle-pressure, and low-pressure mercury lamp, chemical lamp, carbon arc, xenon lamp, metal hydride lamp, fluorescent lamp, tungsten lamp, sunlight, and various laser lamps can be used.

Effect of the invention

The photopolymerization initiator compositions of the present invention use a combination of benzalacetophenones and organic peroxides so that their sensitivity is much higher than that of conventional photopolymerization initiators and they can be photosensitized even using a weak light source, therefore, operability and profitability are excellent.

The photopolymerization initiator compositions not only can be applied to regular photopolymerization but also can be applied to photocurable coating materials, printing ink, adhesives, printing plate, and photoresist and its effect is very good so that highest sensitivity can be obtained.

Application examples

In the following, application examples and comparative examples will be used to better understand the present invention. The "part(s)" in the examples are "part(s) by weight."

Application Examples 1-16

The amount (parts by weight, shown in Table I) of the photopolymerization initiator compositions of the present

invention shown in Table I was added to 100 parts of methyl methacrylate-methacrylic acid copolymer (molecular weight: 70,000, acid value: 120) and 120 parts of pentaerythritol triacrylate (A-TMM-3L, Shin-Nakamura Chemicals Co., Ltd.), then the resulting mixture was dissolved uniformly in 1000 parts of methyl Cellosolve to prepare a photosensitive solution.

The photosensitive solution was coated on an anodized aluminum plate using a spinner in such a way that the thickness of the coating film after drying was 1 μm , then it was coated with 10 wt% of aqueous poly(vinyl alcohol) solution (PVA-105, Kuraray Co., Ltd.) using the same method in such a way that the thickness of the coating film after drying was 2 μm to prepare a sample for testing photosensitivity.

The photosensitivity was tested using a 2 kw ultrahigh-pressure mercury lamp. A gray scale (Kodak Step daburent [transliteration] No. 2) was closely adhered and it was exposed for one second at a distance of 65 cm, then it was developed in an aqueous 3% sodium metasilicate solution containing 20 wt% of isopropanol, then the number of steps of the residual hardened film was counted to measure the sensitivity. The results are shown in Table I. If the number of steps is two, the sensitivity is 2-fold, thus the larger the number, the higher the sensitivity.

Comparative Examples 1-8

For each individual case of commercially available photopolymerization initiator, benzalacetophenone, and organic peroxide, the photopolymerization initiator shown in Table II was

used to prepare samples for testing photosensitivity using the method of the application examples. The results are shown in Table II.

As is clear from Tables I and II, the step numbers of the products of the present invention are much larger than those of comparative examples; therefore, the sensitivity is much higher.

Table I

(1) 実施例	(2) 光重合開始剤組成物		(12) ステップ数
	(3) ベンザルアセトフェノン類	有機過氧化物	(13) 段数
1	ベンザルアセトフェノン (4)	2 部 BTTB (15) 部	12 段 (14)
2	"	" PBIF 2 "	12 "
3	ジメチルアミノベンザルジメチルアミノアセトフェノン (5)	BTTB 3 "	17 "
4	"	" PBIF 2 "	13 "
5	メトキシベンザルジメチルアミノアセトフェノン (6)	3 部 BTTB 2 "	15 "
6	"	" PBZ 3 "	13 "
7	ベンザルジメチルアミノアセトフェノン (7)	2 部 BTTB 2 "	15 "
8	"	" BPO 1.5 "	12 "
9	ジメチルアミノベンザルアセトフェノン (8)	3 部 PBIF 3 "	12 "
10	"	" POZ 2 "	12 "
11	ブトキシベンザルメチルアセトフェノン (9)	" BTTB 2 "	13 "
12	"	" POZ 3 "	12 "
13	クロルベンザルアセトフェノン (10)	2 部 PBIF 2 "	10 "
14	"	" BPO 3 "	11 "
15	ベンザルニトロアセトフェノン (11)	3 部 BTTB 3 "	12 "
16	"	" PBZ 3 "	12 "

BTTB: 3,3',4,4'-tetrakis(tert-butylperoxycarbonyl)benzophenone

PBIF: Di(tert-butyl)diperoxyisophthalate

PBZ: (tert-Butyl)peroxybenzoate

BPO: Benzoyl peroxide

POZ: 2,5-Dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane

Key: 1 Application Example

2 Photopolymerization initiator compositions

- 3 Benzalacetophenones
- 4 Benzalacetophenone
- 5 Dimethylaminobenzaldimethylaminoacetophenone
- 6 Methoxybenzaldimethylaminoacetophenone
- 7 Benzaldimethylaminoacetophenone
- 8 Dimethylaminobenzalacetophenone
- 9 Butoxybenzalmethylacetophenone
- 10 Chlorobenzalacetophenone
- 11 Benznitroacetophenone
- 12 Organic peroxide
- 13 Step number
- 14 Step
- 15 Parts (parts by weight)

Table II

① 比較例	② 元重合開始剤	③ ステップ段数
1	BIBE 4部	1 段 ④
2	DETX2部 DMBI 2部	5 ④
3	イルガキュア 651 ⑤ 4部	2 ④
4	⑥ イロキュア 1173 //	1 ④
5	BPO //	0 ④
6	PBIF //	0 ④
7	ペンダムアセトフニノン ⑦ //	1 ④
8	ジメチルアミノペンダムジメチル アミノアセトフニノン ⑧ //	1 ④

- 4 Parts (parts by weight)
- 5 Irgacure 651
- 6 Darocur 1173
- 7 Benzalacetophenone
- 8 Demethylaminobenzaldimethylaminoacetophenone
- 9 Step

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-7703

⑤ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 昭和62年(1987)1月14日
C 08 F 2/50		7102-4J	
// C 08 F 2/48		7102-4J	
4/28		7167-4J	
G 03 C 1/00		7267-2H	
1/68		7267-2H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 光重合開始剤組成物

⑦ 特 願 昭60-144824

⑧ 出 願 昭60(1985)7月3日

⑨ 発 明 者	後 藤 義 隆	茨城県新治郡桜村梅園2-24-5
⑨ 発 明 者	藤 井 健 一	茨城県新治郡桜村梅園2-24-5
⑨ 発 明 者	矢 澤 俊 也	茨城県新治郡桜村梅園2-15-5
⑨ 発 明 者	山 田 栄 一	茨城県新治郡桜村梅園2-15-5
⑩ 出 願 人	日本油脂株式会社	東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

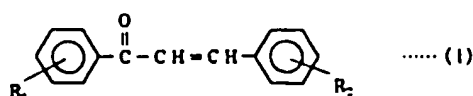
明 細 書

1. 発明の名称

光重合開始剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(I)



式(I)中の R_1 、 R_2 は各々独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ニトロ基、アミノ基またはハロゲン原子を意味する。

で置換されるベンザルアセトフェノン類と有機過酸化物とを組み合わせてなる光重合開始剤組成物。

- (2) ベンザルアセトフェノン類が、ベンザルアセトフェノン、ジメチルアミノベンザルジメチルアセトフェノン、ノトキシベンザルジメチルアミノアセトフェノン、ベンザルジメチルアミノ

アセトフェノン、ジメチルアミノベンザルアセトフェノン、ブトキシベンザルメチルアセトフェノン、クロルベンザルアセトフェノンおよびベンザルニトロアセトフェノンから選ばれた1種以上のものである特許請求の範囲第1項記載の光重合開始剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、不飽和化合物重合用の光重合開始剤組成物に関するものである。

不飽和結合を分子中に含むモノマー、オリゴマー、及びポリマーは光重合開始剤の存在下で光重合することは良く知られている。またこの現象は、印刷版やプリント基板、IC等を作製する時に用いられるフォトリソグラーフやフォトレジストとして広く利用されている。

(従来の技術)

これらに使用する光重合開始剤としては、従来から種々の物質が報告され、実際に使用されている。例えば、ベンゾイル系化合物としてベンゾイ

コヘキサン、1,1-ビス(1-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(1-ブチルペルオキシ)バレラート、2,2-ビス(1-ブチルペルオキシ)ブタン、1-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、パラメントンヒドロペルオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロペルオキシド、1,1,3,5-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、ジ1-ブチルペルオキシド、1-ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、α,α'-ビス(1-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、アセチルペルオキシド、イソブチリルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、過酸化とはく酸、過酸化ベンゾイル、2,4-ジクロロベンゾイルペ

ルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(1-ヘキシルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(1-オクタニルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(クミルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(p-イソプロピルクミルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン等があり、これらを1種または2種以上混合して使用できる。

本発明の充重合開始剤組成物は、前記の(A)特定構造のベンザルアセトフェノンと上記(B)は過酸化物とを有効成分として含有するものであり、両者の配合割合は重量比で(A):(B)が1~99:1~1であり、さらに好ましくは3~95:97~5である。この範囲外の組成では優れた充重合開始性能が得られない。

本発明の充重合開始剤組成物はほとんどすべての不飽和化合物を重合させることができる。すなわち不飽和化合物としては直鎖性のエチレン系不飽和結合を有するモノマー、イリゴマ^{エチレン}ポリマ^{エチレン}

ルオキシド、メタートルオイルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルペルオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)ペルオキシジカーボネート、1-ブチルペルオキシアセート、1-ブチルペルオキシイソブチレート、1-ブチルペルオキシビバレート、1-ブチルペルオキシネオデカノエート、1-ブチルペルオキシオクタノエート、1-ブチルペルオキシ3,5,5-トリメチルヘキサノエート、1-ブチルペルオキシラウレート、1-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ1-ジペルオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、1-ブチル過酸化マレイン酸、1-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、3,3',4,4'-テトラ(1-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(1-アミ

ーであり、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸及びその無水物、フタル酸及びその無水物、フマル酸等の不飽和酸や(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等の不飽和酸エステル化合物、及びスチレン、アクリルアミド、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、酢酸ビニル等の単量体、さらに不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリウレタンやエポキシ(メタ)アクリレート化合物等がある。

これらの不飽和化合物の単量体もしくは二以上の混合物に本発明の充重合開始剤組成物を添加し必要に応じて適当な希釈剤を加えて充重合組

成物とする。

光重合開始剤組成物の添加量は不飽和化合物100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは0.5~20重量部である。

また適当な溶媒層は本発明の光重合開始剤組成物及び不飽和化合物を溶解するものならすべで使用できる。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブ、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロルメタン、クロロホルム、四氯化炭素、トリクロルエチレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、等である。

このようにして得られた光重合組成物は紫外線または可視光線のごとき活性光線を照射することにより重合反応が起せられる。光源としては高圧、高圧、中圧、^{8kV}低圧の各々の水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステン灯、太陽

光線型、A-TMM-3L)120部に表-1に示す本発明の光重合開始剤組成物を表-1に示す割合で添加し、さらにこれらを1000部のメチルセロソルブに均一に溶解して感光液とした。

これらの感光液を薄層酸化処理したアルミ板上に乾膜厚が1μmとなるようにスピンナーを用いて塗布し、さらにポリビニルアルコール(四クラレ社、PVA-105)の10重量部水溶液を用いて上記感光液の上に所望の方法によつて、感光性試験用試料とし、2μmの乾膜厚を形成した。

感光性試験は2線の超高圧水銀灯を用い、グレイスケール(コダックステップダブレット52)を密着して65cmの距離から1秒間照射した後、20重量部のイソプロパノールを含む3%のメタケイ酸ナトリウム水溶液で現像して残存している硬化膜のステップ段数を読みとることによって感度を測定した。結果を表-1に示す。なおステップ段数は、2段差があると感度が2倍になることを示し、段数が大きいほど感度である。

比較例1~8

光重合各種レーザーランプ等が使用できる。

〔発明の効果〕

本発明の光重合開始剤組成物は、ベンズルアセトフェノン類と有機過酸化物とを組み合わせを用いているため、従来の光重合開始剤よりも著しく高感度であり、弱い光源でも十分に感光するための作能性や経済性の点でも優れている。

本発明の光重合開始剤組成物は通常の光重合反応に使用できる他、光硬化型の塗料、印刷インキ、接着剤や、印刷版作製、さらにフォトレジスト等多方面に適用することが可能であり、またその効果も非常に良好で、高感度のものを得ることができる。

〔実施例〕

以下実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明する。なお例中の部は重量部である。

実施例1~¹⁸

メタクリル酸メチルとメタクリル酸の共重合体(分子量70000、酸価120)100部、ベンタエリスリトールトリアクリレート(新中村化

成)の光重合開始剤、及びベンズルアセトフェノン、有機過酸化物の各々単独の配合など表-2に示す光重合開始剤を用いて実施例と同様な方法により感光性試験を行なった。結果を表-2に示す。感光性試験用試料を作成し、

表-1および表-2の結果から明らかなように、本発明のものはいずれも比較例のものよりステップ段数に大きな差があり、著しく高感度であることが認められる。

表 - 1

実施例	光重合開始剤組成物		ステップ 段数
	ベンザルアセトフェノン類	有機過氧化物	
1	ベンザルアセトフェノン 2部	BTTB 2部	12段
2	" "	PBIF 2部	12部
3	ジメチルアミノベンザルジメチルアミノアセトフェノン "	BTTB 3部	17部
4	" "	PBIF 2部	13部
5	メトキシベンザルジメチルアミノアセトフェノン 3部	BTTB 2部	15部
6	" "	PBZ 3部	13部
7	ベンザルジメチルアミノアセトフェノン 2部	BTTB 2部	15部
8	" "	BPO 1.5部	12部
9	ジメチルアミノベンザルアセトフェノン 3部	PBIF 3部	12部
10	" "	POZ 2部	12部
11	ブトキシベンザルメチルアセトフェノン "	BTTB 2部	13部
12	" "	POZ 3部	12部
13	クロルベンザルアセトフェノン 2部	PBIF 2部	10部
14	" "	BPO 3部	11部
15	ベンザルニトロアセトフェノン 3部	BTTB 3部	12部
16	" "	PBZ 3部	12部

BTTB: 3, 3', 4, 4'-テトラ- (1-ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン

PBIF: ジ-1-ブチルジペルオキシイソフタレート

PBZ: 1-ブチルペルオキシベンゾエート

BPO: 過酸化ベンゾイル

POZ: 2,5-ジメチル-2,5ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン

表 - 2

比較例	光重合開始剤	ステップ段数
1	BIBE 4部	1 段
2	DETX2部, DMBI 2部	5 部
3	イルガキュア 651 1部	2 部
4	ダロキュア 1173 "	1 部
5	BPO "	0 部
6	PBIF "	0 部
7	ベンザルアセトフェノン "	1 部
8	ジメチルアミノベンザルジメチルアミノアセトフェノン "	1 部

BIBE: ベンゾインイソブチルエーテル

DETX: 2,4-ジエチルチオキサントン

DMBI: p-(ジメチルアミノ)-イソアミルベンゾエート

イルガキュア651: ジメトキシフェニルアセトフェノン
(タバカイギー社製)ダロキュア1173: 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル
-プロパノ-1-オン (メルツ社製)